POLYIMIDE AND HEAT-RESISTANT ADHESIVE COMPRISING SAME

Patent Number: JP1009226
Publication date: 1989-01-12
Inventor(s): TAMAI MASAJI; others: 05
Applicant(s):: MITSUI TOATSU CHEM INC
Requested Patent: JP1009226
Application Priority Number(s): JP19870163940 19870702
IPC Classification: C08G73/10 ; C09J3/16
EC Classification:
Equivalents: JP2535545B2, KR9108325

9

Abstract

PURPOSE:To obtain a polyimide having excellent processability as well as excellent heat resistance inherent in polyimide, having a low water absorptivity and good transparency and being useful as a heat-resistant adhesive, comprising a specified ether diamine and a tetracarboxylic acid dianhydride. CONSTITUTION:This polyimide has repeating units of formula I (wherein R is a tetravalent group selected from among a 2C or higher aliphatic group, a cycloaliphatic group, a monocyclic aromatic group, a condensed polycyclic aromatic group and an noncondensed polycyclic aromatic group and a noncondensed polycyclic aromatic group composed of aromatic groups bonded together directly or through bridging members). Said polyimide can be obtained by effecting ring closure through dehydration of a polyamic acid obtained by polymerizing an ether diamine of formula II, namely, bis[4-{4-(4-aminophenoxy) phenoxy}phenyl]sulfone with at least one tetracarboxylic acid dianhydride.

Data supplied from the **esp@cenet** database - I2

甲第 5 号証

⑲日本国特許庁(JP)　⑪特許出願公開

⑫公開特許公報(A)　昭64－9226

⑬公開　昭和64年(1989)1月12日

⑤1Int.Cl.⁴	識別記号	庁内整理番号	
C 08 G 73/10	101	8016－4J	審査請求　未請求　発明の数 2　(全10頁)
C 09 J 3/16	NTF	6681－4J	
	JGE		

⑤4発明の名称　ポリイミドおよびポリイミドよりなる耐熱性接着剤

⑳特　願　昭62－163940

㉒出　願　昭62(1987)7月2日

⑦2発明者　玉井　正司　神奈川県横浜市栄区飯島町2882

⑦2発明者　太田　正博　神奈川県横浜市戸塚区矢部町1541

⑦2発明者　川島　三郎　神奈川県横須賀市大矢部4－37－14

⑦2発明者　飯山　勝明　神奈川県小田原市鴨宮582の3

⑦2発明者　及川　英明　神奈川県横浜市栄区飯島町2070

⑦2発明者　山口　彰宏　神奈川県鎌倉市材木座1－13－24

⑦1出願人　三井東圧化学株式会社　東京都千代田区霞が関3丁目2番5号

⑦4代理人　弁理士　最上　正太郎

9

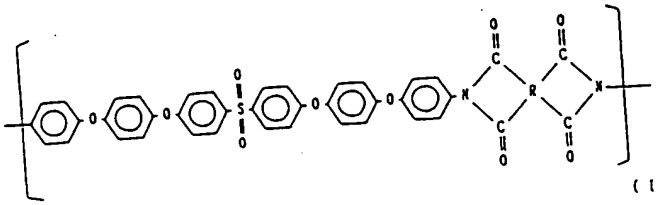
明　細　書

1．発明の名称

ポリイミドおよびポリイミドよりなる耐熱性接着剤

2．特許請求の範囲

1)　式(I)

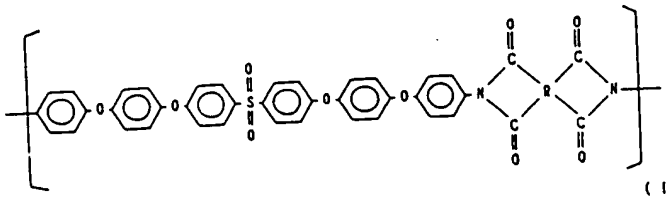


(I)

(式中Rは炭素数2以上の脂肪族基、環式脂肪族基、単環式芳香族基、縮合多環式芳香族基、芳香族基が直接または架橋員により相互に連結された非縮合多環式芳香族基からなる群より選ばれた4価の基を表わす。)

で表される繰り返し単位を有するポリイミド。

2)　式(I)



(I)

(式中Rは炭素数2以上の脂肪族基、環式脂肪族基、単環式芳香族基、縮合多環式芳香族基、芳香族基が直接または架橋員により相互に連結された非縮合多環式芳香族基からなる群より選ばれた4価の基を表わす。)

で表される繰り返し単位を有するポリイミドよりなる耐熱性接着剤。

3．発明の詳細な説明

(産業上の利用分野)

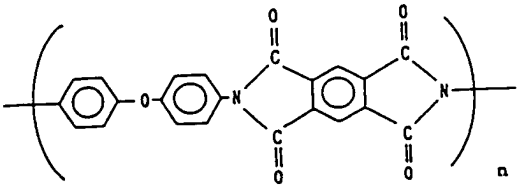
本発明は新規なポリイミドに関する。また本発明はそのポリイミドよりなる耐熱性接着剤に関する。

(従来の技術)

従来から、テトラカルボン酸二無水物とジアミンの反応により得られるポリイミドは、種々の優れた物性や良好な耐熱性のために、今後も耐熱性が要求される分野に広く用いられることが期待されている。

従来開発されたポリイミドには優れた特性を示すものが多いが、優れた耐熱性を有するけれども加工性にはとぼしいとか、また加工性向上を目的として開発された樹脂は耐熱性、耐溶剤性に劣るなど性能に一長一短があった。

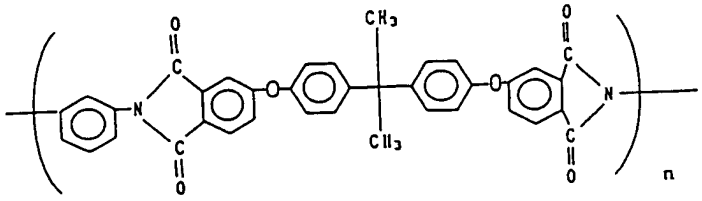
例えば式（Ⅱ）



（Ⅱ）

で表わされる様な基本骨格からなるポリイミド（デュポン社製；商標 Kapton,Vespel）は明瞭なガラス転移温度を有せず、耐熱性に優れたポリイミドであるが、成形材料として用いる場合に加工が難しく、焼結成形などの手法を用いて加工しなければならない。また電気電子部品の材料として用いる際に寸法安定性、絶縁性、はんだ耐熱性に悪影響をおよぼす吸水率が高いという性質がある。

また式（Ⅲ）



（Ⅲ）

で表わされる様な基本骨格を有するポリエーテルイミド（ゼネラル・エレクトリック社製；商標ULTEM）は加工性の優れた樹脂であるが、ガラス転移温度が217℃と低く、またメチレンクロリドなどのハロゲン化炭化水素に可溶で、耐熱性、耐溶剤性の面からは満足のいく樹脂ではない。

（発明が解決しようとする問題点）

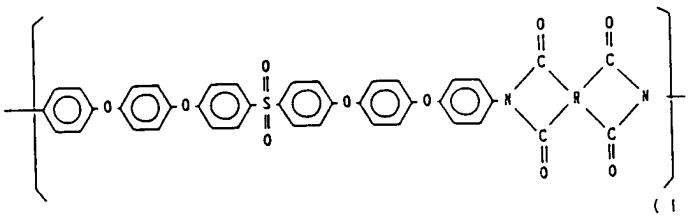
本発明の目的はポリイミドが本来有する優れた耐熱性に加え、優れた加工性を有し、吸水率が低く、透明性が良好で、しかも耐熱接着性に優れ、多目的用途に使用可能なポリイミドを得ることにある。

（問題点を解決するための手段）

本発明者らは前記目的を達成するために鋭意検討した結果、新規なポリイミドを見出し、またこれらのポリイミドよりなる耐熱性接着剤を見出した。

すなわち、本発明は

式（Ⅰ）



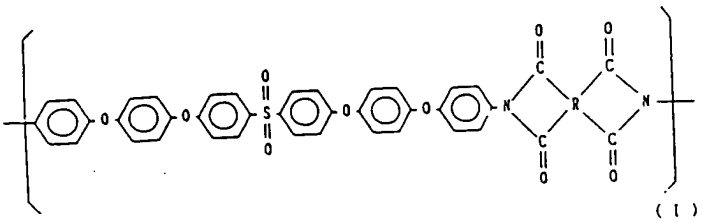
（Ⅰ）

（式中Rは炭素数2以上の脂肪族基、環式脂肪族基、単環式芳香族基、縮合多環式芳香族基、芳香族基が直接または架橋員により相互に連結された非縮合多環式芳香族基からなる群より選ばれた4価の基を表わす。）

で表される繰り返し単位を有するポリイミドである。

また本発明の他の発明は

式（Ⅰ）



（Ⅰ）

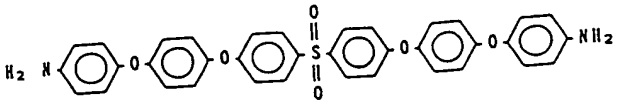
（式中Rは炭素数2以上の脂肪族基、環式脂肪族基、単環式芳香族基、縮合多環式芳香族基、芳香族基が直接または架橋員により相互に連結された非縮合多環式芳香族基からなる群より選ばれた

4価の基を表わす。）

で表される繰り返し単位を有するポリイミドよりなる耐熱性接着剤である。

本発明のポリイミドは、ジアミン成分として式

（Ⅳ）



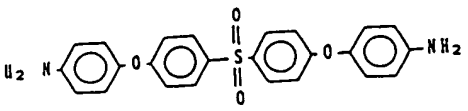
（Ⅳ）

で表わされる新規なエーテルジアミン、即ち、ビス〔4-〔4-（4-アミノフェノキシ）フェノキシ〕フェニル〕スルホンを用い、これと1種以上のテトラカルボン酸二無水物とを重合させて得られるポリアミド酸を、さらに脱水環化させて得られる新規なポリイミドである。

本発明のポリイミドは、ビス〔4-〔4-（4-アミノフェノキシ）フェノキシ〕フェニル〕スルホンをジアミン成分として用いることを特徴とし、特に優れた加工性および耐熱接着性を有する新規なポリイミドである。

ちなみにこのジアミンと類似構造を持つ下記式

（Ⅴ）



（Ⅴ）

で表わされるエーテルジアミンすなわちビス〔4-（4-アミノフェノキシ）フェニル〕スルホン（Georgel,Brodeら；J.Poly.Sci.,Poly.Chem Edition,12巻 575～587頁（1974）に記載されている。）とテトラカルボン酸二無水物とから得られるポリイミドは明瞭なガラス転移温度を持たず、接着力がほとんどなく加工性に劣る。

本発明のポリイミドは従来のポリイミドと同様な耐熱性を有していながら、熱可塑性であるため加工性および耐熱接着性に優れており、本発明のポリイミドの中のあるものは、高耐熱性の溶融成形可能なポリイミドである。

さらに本発明のポリイミドは低吸水性であり、透明性が良好で、前記の優れた加工性と考え合わせると、宇宙・航空機用基材、電気電子部品用基材として、さらには耐熱性接着剤として極めて有用なポリイミドである。

なお、本発明のポリイミドは、前記のエーテルジアミンを原料として用いるポリイミドであるが、このポリイミドの良好な物性を損わない範囲内で他のジアミンを混合して使用することもできる。

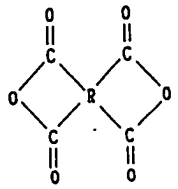
混合して用いることのできるジアミンとしては、例えばm－フェニレンジアミン、o－フェニレンジアミン、p－フェニレンジアミン、m－アミノベンジルアミン、p－アミノベンジルアミン、ビス（3-アミノフェニル）エーテル、（3-アミノフェニル）（4-アミノフェニル）エーテル、ビス（4-アミノフェニル）エーテル、ビス（3-アミノフェニル）スルフィド、（3-アミノフェニル）（4-アミノフェニル）スルフィド、ビス（4-アミノフェニル）スルフィド、ビス（3-アミノフェニル）スルホキシド、（3-アミノフェニル）（4-アミノフェニル）スルホキシド、ビス（4-アミノフェニル）スルホキシド、ビス（3-アミノフェニル）スルホン、（3-アミノフェニル）（4-アミノフェニル）スルホン、ビス（4-アミノフェニル）スルホン、3,3′－ジアミノベンゾフェノン、3,4′－ジアミノベンゾフェノン、4,4′－ジアミノベンゾフェノン、ビス〔4-（3-アミノフェノキシ）フェニル〕メタン、ビス〔4-（4-アミノフェノキシ）フェニル〕メタン、1,1－ビス〔4-（3-アミノフェノキシ）フェニル〕エタン、1,1－ビス〔4-（4-アミノフェノキシ）フェニル〕エタン、1,2-ビス〔4-（3-アミノフェノキシ）フェニル〕エタン、1,2－ビス〔4-（4-アミノフェノキシ）フェニル〕エタン、2,2-ビス〔4-（3-アミノフェノキシ）フェニル〕プロパン、2,2-ビス〔4-（4-アミノフェノキシ）フェニル〕プロパン、2,2-ビス〔4-（3-アミノフェノキシ）フェニル〕ブタン、2,2-ビス〔4-（4-アミノフェノキシ）フェニル〕ブタン、2,2－ビス〔4-（3-アミノフェノキシ）フェニル〕－1,1,1,3,3,3-ヘキサフルオロプロパン、2,2-ビス〔4-（4-アミノフェノキシ）フェニル〕－1,1,1,3,3,3-ヘキサフルオロプロパン、1,3-ビス（3-ア

ミノフェノキシ）ベンゼン、1,3-ビス（4-アミノフェノキシ）ベンゼン、1,4-ビス（3-アミノフェノキシ）ベンゼン、1,4-ビス（4-アミノフェノキシ）ベンゼン、4,4′-ビス（3-アミノフェノキシ）ビフェニル、4,4′-ビス（4-アミノフェノキシ）ビフェニル、ビス〔4-（3-アミノフェノキシ）フェニル〕ケトン、ビス〔4-（4-アミノフェノキシ）フェニル〕ケトン、ビス〔4-（3-アミノフェノキシ）フェニル〕スルフィド、ビス〔4-（4-アミノフェノキシ）フェニル〕スルフィド、ビス〔4-（3-アミノフェノキシ）フェニル〕スルホキシド、ビス〔4-（4-アミノフェノキシ）フェニル〕スルホキシド、ビス〔4-（3-アミノフェノキシ）フェニル〕スルホン、ビス〔4-（4-アミノフェノキシ）フェニル〕スルホン、ビス〔4-（3-アミノフェノキシ）フェニル〕エーテル、ビス〔4-（4-アミノフェノキシ）フェニル〕エーテル、1,4-ビス〔4-（3-アミノフェノキシ）ベンゾイル〕ベンゼン、1,3-ビス〔4-（3-アミノフェノキシ）ベンゾイル〕ベンゼン、4,4′-ビス〔4-（4-アミノ-α，α-ジメチルベンジル）フェノキシ〕ベンゾフェノン、ビス〔4-〔4-（4-アミノ-α，α-ジメチルベンジル）フェノキシ〕フェニル〕スルホンなどが挙げられる。

本発明のポリイミドは次のごとき方法で得られる。

すなわち、まずビス〔4-〔4-（4-アミノフェノキシ）フェノキシ〕フェニル〕スルホンとテトラカルボン酸二無水物とを有機溶媒中で重合させてポリアミド酸を得る。

この方法で使用されるテトラカルボン酸二無水物は、式（VI）



（VI）

（式中、Rは炭素数2以上の脂肪族基、環式脂肪族基、単環式芳香族基、縮合多環式芳香族基、芳香族基が直接または架橋員により相互に連結された非縮合多環式芳香族基からなる群より選ばれた4価の基を表わす。）

で表わされるテトラカルボン酸二無水物である。

即ち、使用されるテトラカルボン酸二無水物としては、例えば、エチレンテトラカルボン酸二無水物、ブタンテトラカルボン酸二無水物、シクロペンタンテトラカルボン酸二無水物、ピロメリット酸二無水物、3,3′,4,4′-ベンゾフェノンテトラカルボン酸二無水物、2,2′,3,3′-ベンゾフェノンテトラカルボン酸二無水物、3,3′,4,4′-ビフェニルテトラカルボン酸二無水物、2,2′,3,3′-ビフェニルテトラカルボン酸二無水物、2,2-ビス（3,4-ジカルボキシフェニル）プロパン二無水物、2,2-ビス（2,3-ジカルボキシフェニル）プロパン二無水物、2,2-ビス（3,4-ジカルボキシフェニル）-1,1,1,3,3,3-ヘキサフルオロプロパン二無水物、2,2-ビス（2,3-ジカルボキシフェニル）-1,1,1,3,3,3-ヘキサフルオロプロパン二無水物、ビス（3,4-ジカルボキシフェニル）エーテル二無水物、ビス（2,3-ジカルボキシフェニル）エーテル二無水物、ビス（3,4-ジカルボキシフェニル）スルホン二無水物、1,1-ビス（2,3-ジカルボキシフェニル）エタン二無水物、ビス（2,3-ジカルボキシフェニル）メタン二無水物、ビス（3,4-ジカルボキシフェニル）メタン二無水物、2,3,6,7-ナフタレンテトラカルボン酸二無水物、1,4,5,8-ナフタレンテトラカルボン酸二無水物、1,2,5,6-ナフタレンテトラカルボン酸二無水物、1,2,3,4-ベンゼンテトラカルボン酸二無水物、3,4,9,10-ペリレンテトラカルボン酸二無水物、2,3,6,7-アントラセンテトラカルボン酸二無水物、1,2,7,8-フェナントレンテトラカルボン酸二無水物、ビス〔4-（3,4-ジカルボキシフェノキシ）フェニル〕スルフィド二無水物、3,3′-（p-フェニレンジオキシ）ジフタル酸二無水物、4,4′-（p-フェニレンジオキシ）ジフタル酸二無水物、3,3′-（m-フェニレンジオキシ）ジフタル酸二無水物、4,4′-（m-フェニレンジオキシ）ジフタル酸二無水物などがあげられる。

これら、テトラカルボン酸二無水物は、単独あ

るいは2種以上混合して用いられる。

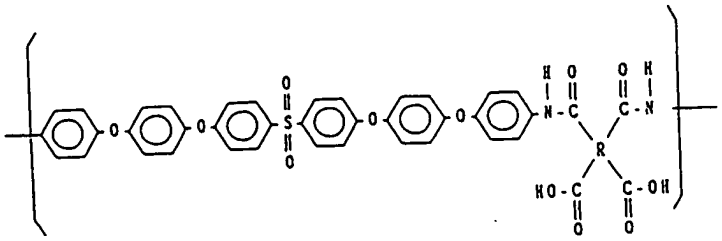
この反応に用いる有機溶媒としては、例えばN,N-ジメチルホルムアミド、N,N-ジメチルアセトアミド、N,N-ジエチルアセトアミド、N,N-ジメチルメトキシアセトアミド、N-メチル-2-ピロリドン、1,3-ジメチル-2-イミダゾリジノン、N-メチルカプロラクタム、1,2-ジメトキシエタン、ビス(2-メトキシエチル)エーテル、1,2-ビス(2-メトキシエトキシ)エタン、ビス[2-(2-メトキシエトキシ)エチル]エーテル、テトラヒドロフラン、1,3-ジオキサン、1,4-ジオキサン、ピリジン、ピコリン、ジメチルスルホキシド、ジメチルスルホン、テトラメチル尿素、ヘキサメチルホスホルアミド、フェノール、m-クレゾール、p-クレゾール、p-クロロフェノール、アニソールなどが挙げられる。また、これらの有機溶剤は単独でも或いは2種以上混合して用いても差し支えない。

反応温度は通常250℃以下、好ましくは50℃以下である。

反応圧力は特に限定されず、常圧で十分実施できる。

反応時間は、使用するテトラカルボン酸二無水物、溶剤の種類および反応温度により異なり、通常、下記式(II)で表わされるポリアミド酸の生成が完了するに十分な時間反応させる。通常4～24時間で十分である。

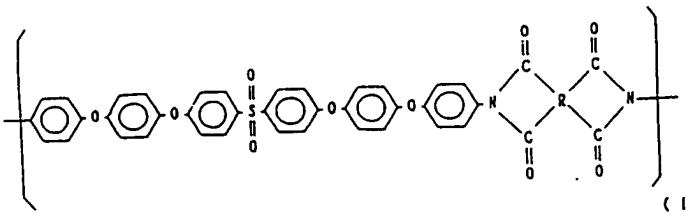
このような反応により、下記式(VII)の繰り返し単位を有するポリアミド酸が生成される。



(VII)

(式中Rは前記と同じを表わす。)

このポリアミド酸を100～400℃に加熱脱水するか、または通常用いられるイミド化剤を用いて化学イミド化することにより下記式(I)の繰り返し単位を有する対応するポリイミドが得られる。



(I

(式中Rは前記と同じを表わす。)

一般的には低い温度でポリアミド酸を生成させた後に、さらにこれを熱的または化学的にイミド化することが行なわれる。

しかしこのポリアミド酸の生成と熱イミド化反応を同時に行ってポリイミドを得ることもできる。すなわちビス(4-[4-(4-アミノフェノキシ)フェノキシ]フェニル)スルホンとテトラカルボン酸二無水物とを有機溶媒中に懸濁または溶解させた後、加熱下に反応を行ない、ポリアミド酸の生成と脱水イミド化を同時に行なわせて上記式(I)の繰り返し単位を有するポリイミドを得ることもできる。

すなわち、従来公知の手法を用いて上記式(I)の繰り返し単位を有するポリイミドを得ることができる。

本発明のポリイミドは次の如き方法で接着剤として使用される。

すなわち前記ポリアミド酸を加熱脱水、あるいは化学的に脱水して例えばフィルム状、または粉状のポリイミドとなし、このフィルムまたは粉末を被接着物の間に挿入し、1～1,000 kg/cm² の圧力、50～450℃の温度で圧着し、100～450℃の温度でキュアさせると、接着物質を強固に接着することができる。

この際ポリイミド中にアミド酸部分が一部含有されていても何ら差し支えはない。

また別の方法として前記ポリアミド酸を有機溶媒に溶解した溶液、あるいは有機溶媒中でポリアミド酸を生成させた反応液そのまゝを用い、貼合わすべき被接着物に薄い層として被着させ、ついで空気中で所要時間、150～450℃、好ましくは

220～ 300℃に予熱して過剰の溶剤を除去し、被接着物の表面でポリアミド酸をポリイミドに転化し、これに別の被着物を重ね、次いで 1～1,000 kg／cm² の圧力、50～400 ℃の温度で圧着し、100～450 ℃の温度でキュアさせるのも好適な方法で、被接着物を強固に接着することができる。

（実　施　例）

本発明を実施例、比較例および合成例により具体的に説明する。

合成例

本発明に用いられるビス〔4-〔4-（4-アミノフェノキシ）フェノキシ〕フェニル）スルホンは次の如くして得られた。

かきまぜ機、温度計、冷却管を備えた反応容器に（4-アミノフェニル）（4-ヒドロキシフェニル）エーテル 150.9g（0.75モル）、96%水酸化カリウム 42.8 g（0.73モル）、1,3-ジメチル-2-イミダゾリジノン 450g、トルエン45gを装入した。窒素雰囲気下にかきまぜながら昇温し、トルエンの還流状態で反応系内の水分を水分離器により除去した。

次に内温を 100℃以下に下げたのち、ビス（4-クロロフェニル）スルホン 102.6g（0.357 モル）を1,3-ジメチル-2—イミダゾリジノン 205.2g に溶解した溶液を滴下し、再び昇温して内温を180～190 ℃に保った。同温度で4時間反応を行って終了した。反応液を冷却後、メチルアルコール500 gに排出すると、淡褐色の結晶が析出した。

これをろ過、洗浄後、2-メトキシエタノールで再結晶し、ビス〔4-〔4-（4-アミノフェノキシ）フェノキシ〕フェニル）スルホンの白色結晶を得た。収量 183g（収率83.0%）、融点212 ～214 ℃。

元素分析値（$C_{24}H_{20}N_2O_4S$）

	C	H	N	S
計算値（%）	70.12	4.58	4.54	5.20
実測値（%）	70.30	4.38	4.56	5.43

IR（KBr，cm^{-1}）　3450と3350（アミノ基）
1240（エーテル結合）
1150（スルホン結合）

実施例－1

かきまぜ機、還流冷却器および窒素導入管を備えた反応容器に、ビス〔4-〔4-（4-アミノフェノキシ）フェノキシ〕フェニル〕スルホン 6.167 g（0.01モル）と、N,N-ジメチルアセトアミド47.3 gを装入し、室温で窒素雰囲気下に、ピロメリット酸二無水物2.18g（0.01モル）を溶液温度の上昇に注意しながら分割して加え、室温で約20時間かきまぜた。かくして得られたポリアミド酸の対数粘度は1.52dl／gであった。

なお、対数粘度はN,N-ジメチルアセトアミドを溶媒とし、濃度0.5 g／ 100 ml溶媒、35℃で測定した値である。

このポリアミド酸溶液の一部を取りガラス板上にキャストした後、 100℃、 200℃、 300℃で各々1時間加熱して厚さ約35μmのポリイミドフィルムを得た。このポリイミドフィルムの引張り強さは14.2kg／mm²、引張り伸び率は19.6%であった。（測定方法はともにASTM D-882に拠る。）またこのポリイミドフィルムのガラス転移温度は290 ℃（DSC 法で測定。）、空気中での5 %重量減少温度は540 ℃（DTA-TGで測定。）であった。さらに、このポリイミドフィルムを 130℃に予備加熱した冷間圧延鋼板（JIS G3141 、spcc／SD、25×100 ×1.6 mm。）間に挿入し、350 ℃、20kg／cm²で5分間加圧圧着させた。このものの室温での引張り剪断接着強さは230 kg／cm² であった。これ

をさらに250℃の高温下で測定したところ200 kg／cm² であった。（測定方法はJIS K-6848および6850に拠る。）

また、このフィルムを23.5℃で24時間水に浸せきした際の吸水率は1.03%であった。（測定方法はASTM D-570-63 に拠る。）また、このフィルムはメチレンクロリド、クロロホルム、トリクロロエチレン、1,1,2,2-テトラクロロエタンなどのハロゲン化炭化水素およびアセトンには全く不溶であった。

比較例－1

実施例－1と同様な反応装置に、ビス〔4-〔4-アミノフェノキシ〕フェニル〕スルホン4.32g（0.01モル）と、N,N-ジメチルアセトアミド36.8gを装入し、室温で窒素雰囲気下に、ピロメリット酸二無水物2.18g（0.01モル）を溶液温度の上昇に注意しながら分割して加え、室温で約20時間かきませた。かくして得られたポリアミド酸の対数粘度は1.60dl／gであった。

このポリアミド酸溶液の一部を取り、ガラス板上にキャストした後、100℃、200℃、300℃で各々1時間加熱して厚さ約35μmのポリイミドフィルムを得た。このポリイミドフィルムのガラス転移温度は326℃、空気中での5%重量減少温度は525℃であった。さらにこのポリイミドフィルムを130℃に予備加熱した冷間圧延鋼板間に挿入し、350℃、20kg／cm² に5分間加圧圧着させた。このものの室温での引張り剪断接着強さは80kg／cm² であった。

また得られたポリイミドフィルムの吸水率は2.3%であった。

実施例－2

実施例－1と同様な反応装置に、ビス〔4-〔4-（4-アミノフェノキシ）フェノキシ〕フェニル〕スルホン61.67 g（0.1 モル）と、N,N-ジメチルアセトアミド466.8 gを装入し、室温で窒素雰囲気下にピロメリット酸二無水物20.7g（0.095 モル）を溶液温度の上昇に注意しながら加え、室温で約20時間かきませた。かくして得られたポリアミド酸の対数粘度は0.56dl／gであった。このポリアミド酸溶液にN,N-ジメチルアセトアミド275 gを加え、かきませながら窒素雰囲気下に40.4g（0.4 モル）のトリエチルアミンおよび61.2g（0.6 モル）の無水酢酸を滴下した。

滴下終了後、約2時間で黄色のポリイミド粉が析出しはじめるがさらに20時間かきませた後、ろ別し、ポリイミド粉を得た。このポリイミド粉をメタノールで洗浄した後、180℃で5時間減圧乾燥して77.2g（収率98%）のポリイミド粉を得た。

このポリイミド粉のガラス転移温度は285℃、融点は420℃（DSC法により測定。）、空気中での5%重量減少温度は542℃であった。

またこのポリイミド粉の赤外吸収スペクトル図を第1図に示す。このスペクトル図では、イミドの特性吸収帯である1780cm⁻¹付近と1720cm⁻¹付近およびエーテル結合の特性吸収帯である1240cm⁻¹付近、またスルホン結合の特性吸収帯である1330cm⁻¹と1150cm⁻¹付近の吸収が顕著に認められた。

またこのポリイミド粉を440℃、300 kg／cm² で30分間圧縮成形して得た圧縮成形物のノッチ付アイゾット強度は19kg・cm／cm（測定法はASTM D－256 に拠る。）、熱変形温度（18.6kg荷重）は265℃（測定法はASTM D－648 に拠る。）であった。

また本実施例で得られたポリイミド粉末の溶融粘度を高化式フローテスター（島津製作所製 CFT-500）を使用し100 kgの荷重および直径0.1 cm、長さ1 cmのオリフィスを用い440℃で測定したところ、7.0 ×10³ ポイズであった。ここに得られたストランドは淡黄色透明で可撓性に富んだものであった。

実施例－3

実施例－1と同様な反応装置に、ビス〔4-〔4-（4-アミノフェノキシ）フェノキシ〕フェニル〕スルホン12.334g（0.02モル）と、N,N-ジメチルアセトアミド105.7 gを装入し、室温で窒素雰囲気下に3,3',4,4'－ベンゾフェノンテトラカルボン酸二無水物6.311 g（0.0196モル）を溶液温度の上昇に注意しながら加え、室温で約20時間かきませた。かくして得られたポリアミド酸の対数粘度

は1.10dl／gであった。

このポリアミド酸溶液の一部を取り、ガラス板上にキャストした後、100℃、200℃、300℃で各々1時間加熱して厚さ約35μmのポリイミドフィルムを得た。このポリイミドフィルムの引張り強さは12.7kg／mm²、引張り伸び率は8.8％であった。このポリイミドフィルムのガラス転移温度は242℃、空気中での5％重量減少温度は535℃であった。またこのポリイミドフィルムの吸水率は0.98％であった。

さらにこのポリイミドフィルムを130℃に予備加熱した冷間圧延銅板間に挿入し、320℃、20kg／cm²で5分間加圧圧着させた。このものの室温での引張り剪断接着強さは260 kg／cm²であった。これをさらに220℃の高温下で測定したところ180 kg／cm²であった。また、上記ポリアミド酸溶液を冷間圧延銅板上に塗布し、100℃で1時間、220℃で1時間乾燥加熱した後別の銅板を重ねて320℃、20kg／cm²で5分間加圧圧着させた。このものの室温での引張り剪断接着強さは265kg／cm²であった。

また、上記ポリアミド酸溶液50gにN,N-ジメチルアセトアミド25gを加え、かきまぜながら窒素雰囲気下に、室温で3.23g（0.032モル）のトリエチルアミンおよび4.89g（0.048モル）の無水酢酸を滴下したところ、滴下終了後約3時間で黄色のポリイミド粉が析出しはじめた。析出後、約20時間かきまぜをつづけた後ろ別し、メタノールで洗浄した後、180℃で5時間減圧乾燥して7.03g（収率97.5％）のポリイミド粉を得た。

このポリイミド粉の赤外吸収スペクトル図を第2図に示す。このスペクトル図では、イミドの特性吸収帯である1780cm⁻¹付近と1720cm⁻¹付近およびエーテル結合の特性吸収帯である1240cm⁻¹付近、またスルホン結合の特性吸収帯である1330cm⁻¹と1150cm⁻¹付近の吸収が顕著に認められた。

このポリイミド粉を冷間圧延銅板間に挿入し、320℃、20kg／cm²で5分間加圧圧着させた。このものの室温での引張り剪断接着強さは260 kg／cm²であった。

実施例－4

実施例－1と同様な反応装置に、ビス〔4-〔4-（4-アミノフェノキシ）フェノキシ〕フェニル〕スルホン6.167 g（0.01モル）と、N,N-ジメチルアセトアミド52.5gを装入し、室温で窒素雰囲気下にビス（3,4-ジカルボキシフェニル）エーテル二無水物3.10g（0.01モル）を溶液温度の上昇に注意しながら加え、室温で約20時間かきまぜた。かくして得られたポリアミド酸の対数粘度は1.45dl／gであった。

このポリアミド酸溶液の一部を取りガラス板上にキャストした後、100℃、200℃、300℃で各々1時間加熱して厚さ約35μmのポリイミドフィルムを得た。このポリイミドフィルムの引張り強さは13.5kg／mm²、引張り伸び率は14.0％であった。

このポリイミドフィルムのガラス転移温度は235℃、空気中での5％重量減少温度は525℃であった。またこのポリイミドフィルムの吸水率は0.92％であった。

またこのポリイミドフィルムの光線透過率は88％、ヘイズは0.52％であった。（測定方法は共にASTM D-1003に拠る。）

さらにこのポリイミドフィルムを130℃に予備加熱した冷間圧延銅板間に挿入し、320℃、20kg／cm²で5分間加熱圧着させた。このものの室温での引張り剪断接着強さは275kg／cm²であった。

実施例－5

実施例－1と同様な反応装置に、ビス〔4-〔4-（4-アミノフェノキシ）フェノキシ〕フェニル〕スルホン6.167 g（0.01モル）と、N,N-ジメチルアセトアミド51.4gを装入し、室温で窒素雰囲気下に3,3',4,4'-ビフェニルテトラカルボン酸二無水物2.91g（0.0099モル）を溶液温度の上昇に注意しながら加え、室温で約20時間かきまぜた。かくして得られたポリアミド酸の対数粘度は1.10dl／gであった。

このポリアミド酸溶液の一部を取りガラス板上にキャストした後、100℃、200℃、300℃で各々1時間加熱して厚さ約35μmのポリイミドフィ

ルムを得た。このポリイミドフィルムの引張り強さは14.5kg／㎟、引張り伸び率は16.0%であった。このポリイミドフィルムのガラス転移温度は261℃、空気中での5%重量減少温度は532℃であった。またこのポリイミドフィルムの吸水率は0.90%であった。

またこのポリイミドフィルムの光線透過率は87%、ヘイズは0.36%であった。

さらにこのポリイミドフィルムを130℃に予備加熱した冷間圧延鋼板間に挿入し、320℃、20kg／㎠で5分間加熱圧着させた。このものの室温での引張り剪断接着強さは 245kg／㎠であった。

実施例－6

実施例－1と同様な反応装置に、ビス〔4-〔4-(4-アミノフェノキシ)フェノキシ〕フェニル〕スルホン6.167 g (0.01モル)と、N,N-ジメチルアセトアミド57.5gを装入し、室温で窒素雰囲気下に4,4'－(p-フェニレンジオキシ)ジフタル酸二無水物3.98g (0.0099モル)を溶液温度の上昇に注意しながら加え、室温で約20時間かきまぜた。かくして得られたポリアミド酸の対数粘度は1.15㎗／gであった。

このポリアミド酸溶液の一部を取り、ガラス板上にキャストした後100℃、200℃、300℃で各々1時間加熱して厚さ約35μmのポリイミドフィルムを得た。このポリイミドフィルムの引張り強さは14.9kg／㎟、引張り伸び率は18.5%、ガラス転移温度は219℃、空気中での5%重量減少温度は535℃、吸水率は0.83%であった。

またこのポリイミドフィルムの光線透過率は89%、ヘイズは0.32%であった。

さらに、このポリイミドフィルムを130℃に予備加熱した冷間圧延鋼板間に挿入し、320℃、20kg／㎠で5分間加熱圧着させた。このものの室温での引張り剪断接着強さは 295kg／㎠であった。

〔発明の効果〕

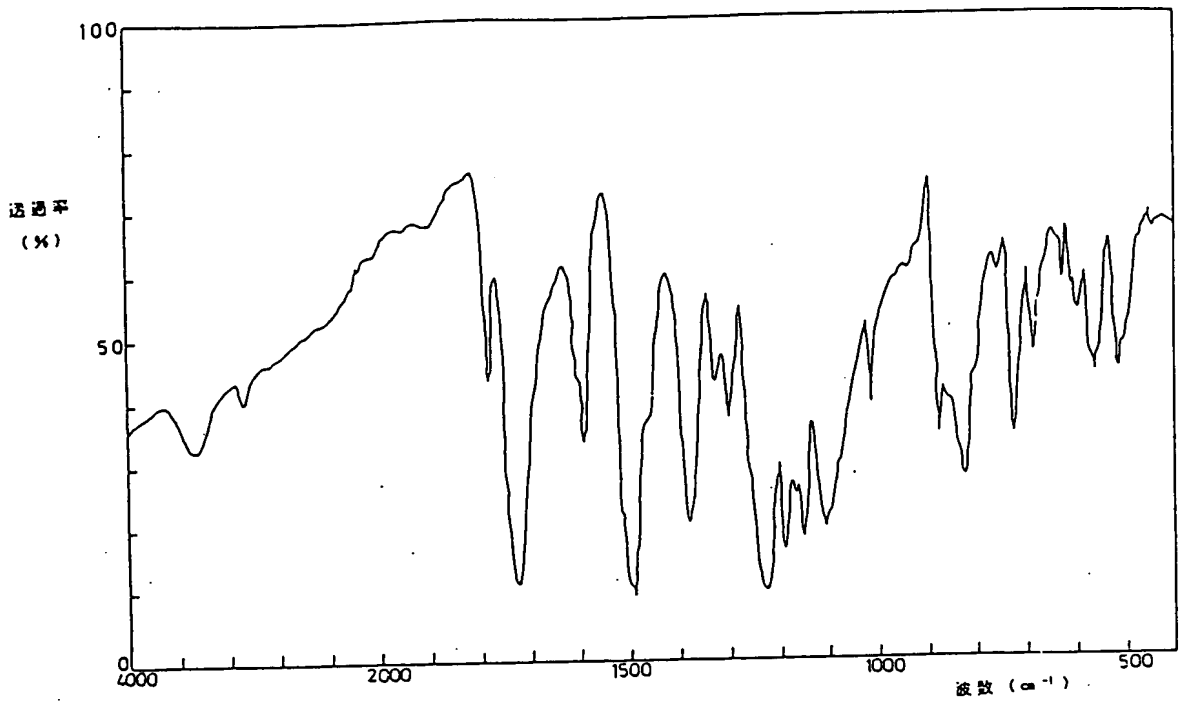
本発明はポリイミドが本来有する優れた耐熱性に加え、優れた加工性を有し、吸水率が低く、しかも耐溶剤性、耐熱接着性に優れた全く新規なポリイミドを提供するものである。

4．図面の簡単な説明

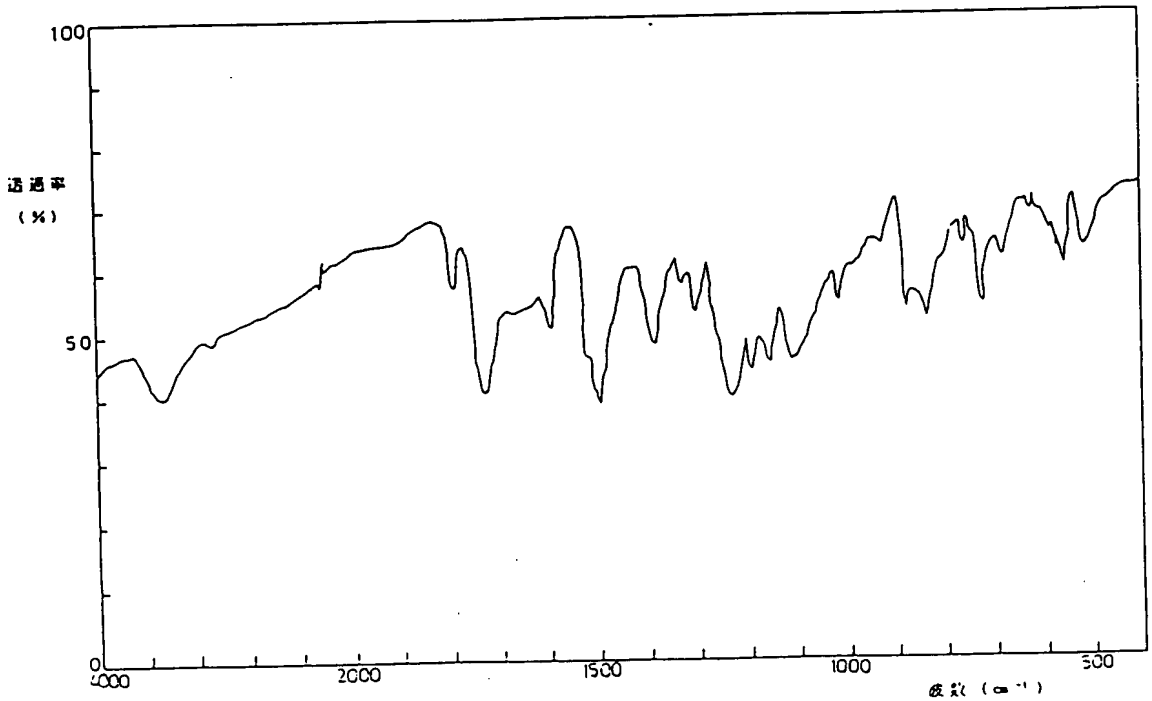
第1図および第2図は本発明のポリイミド粉末の赤外吸収スペクトル図の一例である。

特許出願人　三井東圧化学株式会社
代　理　人（7524）最　上　正　太　郎

第 1 図


100
50
0
透過率
(%)
4000
2000
1500
1000
500
波数 (cm⁻¹)

第 2 図


100
50
0
透過率
(%)
4000
2000
1500
1000
500
波数 (cm⁻¹)